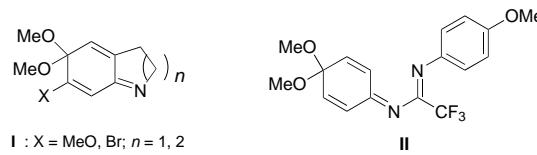


- [4] B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259–281.
- [5] Neuere Übersichten: A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473–2506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379–2411; S. Bräse, A. de Meijere in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 99–166; E.-i. Negishi, C. Coperet, S. Ma, S.-Y. Liou, F. Liu, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 365–393; R. Grigg, V. Sridharan in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 299–322.
- [6] a) F. E. Meyer, P. J. Parsons, A. de Meijere, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6487–6488; b) F. E. Meyer, J. Brandenburg, P. J. Parsons, A. de Meijere, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 390–392.
- [7] H. Henniges, F. E. Meyer, U. Schick, F. Funke, P. J. Parsons, A. de Meijere, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 11545–11578.
- [8] Eine verwandte vollständig intramolekulare Dominoreaktion von 2-substituierten 1-En-6,11-dienen und Homologen zu tricyclischen Gerüsten mit einem dreigliedrigen Ring: C. H. Oh, J. H. Kang, C. Y. Rhim, J. H. Kim, *Chem. Lett.* **1998**, 375–376.
- [9] Die Verbindungen **6**, **9**, **12a** und **16** wurden nach gängigen Verfahren in fünf bis acht Syntheseschritten unter Nutzung von Malonester-Alkylierungen und Additionen von Alkinyl-Grignard-Verbindungen an Aldehyde zur C-C-Bindungsknüpfung aus geeigneten Bausteinen zusammengesetzt.
- [10] Alle neuen Verbindungen wurden anhand ihrer NMR-, IR- und MS-Daten sowie durch Elementaranalysen oder Hochauflösungs-Massenpektren vollständig charakterisiert.
- [11] Der Palladacyclus wurde aus $Pd(OAc)_2$ und $(oTol)_3P$ hergestellt: W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1989–1992; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1844–1848.
- [12] Palladium-katalysierte Ringschlüsse von achtgliedrigen Ringen sind relativ selten: S. E. Gibson (née Thomas), R. J. Middleton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1743–1744; S. E. Gibson (née Thomas), N. Guillou, R. J. Middleton, A. Thuilliez, M. J. Tozer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 447–455.
- [13] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-103255 (*cis*-**17**), -103256 (**14a**) und -103257 (Epoxid aus **11a**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] Eine derartige γ -Hydrideliminierung ist äquivalent einer γ -C-H-Aktivierung. Über eine δ -C-H-Aktivierung an einer *tert*-Butylgruppe wurde berichtet: G. Dyker, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 117–119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 103–105.
- [15] Metallcarben- (einschließlich Platincarben-) Komplexe sind als Intermediate in Kaskadencyclisierungen von 1,6-Dien-11-inen zu Cyclopropan-verknüpften tetracyclischen Systemen formuliert worden, jedoch wurden sie in den berichteten Fällen nicht durch α -Dehydrobromierung gebildet: N. Chatani, K. Kataoka, S. Murai, N. Furukawa, Y. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9104–9105.

Direkte Synthese von N-Arylchinoniminacetalen und Chinoliminen aus Acetalen**

M. Carmen Carreño,* Juan M. Cuerva,
María Ribagorda und Antonio M. Echavarren*

Obgleich Chinonimine und -diimine in der Chemie schon seit langem bekannt sind,^[1] ist ihr Synthesepotential noch nicht intensiv erforscht worden.^[2,3] Die am breitesten anwendbare Methode zur Herstellung dieser Verbindungen beruht auf der chemischen Oxidation von *p*-Methoxyaniliden oder *p*-Phenylendiamiden^[3a,b] mit Cer(IV)-Salzen^[4] oder $Pb(AcO)_4$.^[5] Jedoch ist das Vorhandensein einer Imidgruppe (*N*-Acyl- oder *N*-Arylsulfonyl-Substituent) notwendig, um die Zersetzung des Oxidationsprodukts zu verhindern. Obwohl *N*-acylierte Chinoniminacetale^[6] leicht durch anodische Oxidation substituierter Anilide zugänglich sind,^[7] ermöglicht die elektrochemische Oxidation von *p*-Aminophenolen^[8] nur die In-situ-Herstellung von einfachen Chinoniminen, die nicht in reiner Form isoliert werden können, da sie unter den oxidierenden Bedingungen instabil sind. Die wenigen bislang beschriebenen Beispiele für *N*-Alkylchinonimine sind labile Derivate vom Typ **I**.^[9] Mit Verbindung **II** wurde vor nicht allzu langer Zeit ein neuer Typ von *N*-geschützten Chinoniminacetalen durch Oxidation eines Trifluormethylamidins hergestellt.^[10]



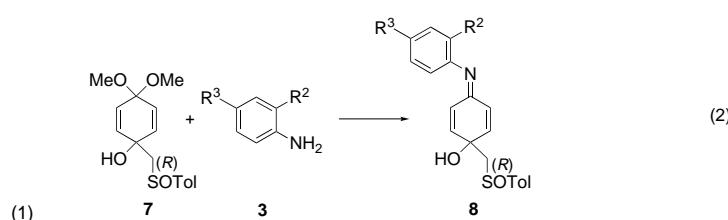
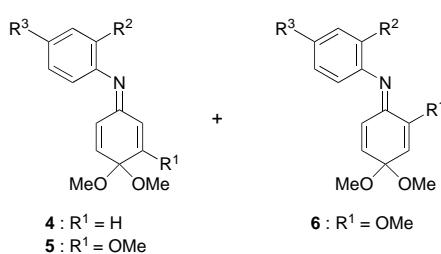
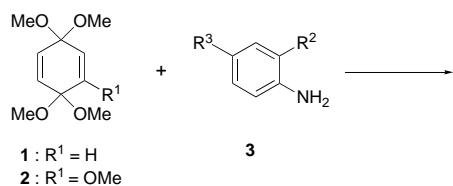
Wir untersuchten im Zusammenhang mit einem Projekt, das die Totalsynthese von Pyridoacridinalkaloiden durch Cycloaddition^[11] zum Inhalt hatte, die Kondensation von Chinonacetalen mit Anilinen. Überraschenderweise fanden wir, daß die Umsetzung der Acetale mit Anilinen zu den entsprechenden Iminen führte, ohne daß ein Katalysator zugesetzt worden war.

Wie in Tabelle 1 gezeigt ist, reagierte das Bisacetal **1**^[12] mit Anilinen bei 36–80 °C unter Bildung der Derivate **4** [Gl. (1)]. Die Reaktionen wurden ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen an Luft durchgeführt. Interessanterweise reagierte *p*-Methoxyanilin **3b** nicht mit **1** (Nr. 1), während das weniger nucleophile *p*-Nitroanilin **3c** glatt zum Chinoniminmonoace-

[*] Prof. M. C. Carreño, Prof. A. M. Echavarren, Dr. J. M. Cuerva, M. Ribagorda
Departamento de Química Orgánica
Universidad Autónoma de Madrid
Cantoblanco, E-28049 Madrid (Spanien)
Fax: (+34) 1-397-3966

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) gefördert (Projekte PB95-0174 von M.C.C. und PB97-0002 von A.M.E.). Wir danken dem Ministerium für Erziehung und Kultur (Spanien) für ein Doktorandenstipendium (M.R.).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



tal **4c** (Nr. 2) umgesetzt werden konnte. Die Reaktion von **1** mit *o*-Aminozimtaldehyd-*N,N*-dimethylhydrazen^[13] wurde ohne Lösungsmittel durchgeführt und lieferte **4g** (Nr. 3). Das Bisacetal **2**^[12] war reaktiver als **1**, und seine Umsetzung führte regioselektiv in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den Verbindungen **5**, die als Mischungen der *anti*- und *syn*-Isomere erhalten wurden (Nr. 4–13). In wenigen Fällen wurden auch die Regiosomere **6** in geringen Mengen in den Reaktionsmischungen gefunden. Obgleich die Kondensationsreaktionen normalerweise in CH₂Cl₂ oder CHCl₃ durchgeführt wurden, konnten die besten Ergebnisse für die Kondensation zwischen **2** und den Anilinen **3f** oder **3g** in Methanol erhalten werden (Nr. 11 bzw. 13). Das Chinol **7**^[14] (Tol = Toluol = CH₃C₆H₄) reagierte mit den Anilinen glatt bei Raumtemperatur zu *N*-Aryl-*p*-chinoliminen **8** [Gl. (2); Tabelle 1, Nr. 14–17].^[15, 16]

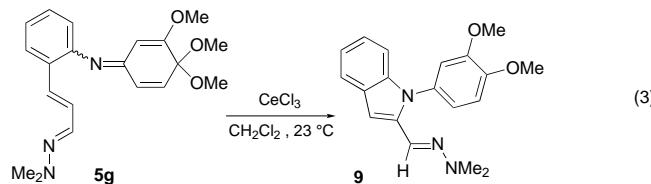
Tabelle 1. Reaktionen der Acetale **1**, **2** und **7** mit den Anilinen **3** [Gl. (1) und (2)].

Nr.	Acetal	Anilin	R ²	R ³	Solvans	T [°C]	Produkt (<i>anti</i> : <i>syn</i>)	Ausb. [%]
1	1	3b	H	OMe	CHCl ₃	65	— ^[a]	—
2	1	3c	H	NO ₂	CH ₂ Cl ₂	36	4c	60
3	1	3g		H	—	80	4g	35
4	2	3a	H	H	CH ₂ Cl ₂	36	5a (3:2)	68
5	2	3b	H	OMe	CHCl ₃	65	5b (2:1) ^[b]	95
6	2	3c	H	NO ₂	CHCl ₃	23	5c (3:1) ^[c]	77
7	2	3d	OMe	H	CH ₂ Cl ₂	23	5d (2:1) ^[d]	59
8	2	3d	OMe	H	CHCl ₃	65	5d (3:2)	83
9	2	3e	Br	H	CH ₂ Cl ₂	36	5e (3:2)	82
10	2	3f		H	CH ₂ Cl ₂	23	5f (3:2)	40
11	2	3f		H	MeOH	23	5f (3:2)	100
12	2	3g		H	CH ₂ Cl ₂	23	5g (2:1)	62
13	2	3g		H	MeOH	23	5g (2:1)	95
14	7	3a	H	H	CH ₂ Cl ₂	23	8a ^[e]	55
15	7	3b	H	OMe	CH ₂ Cl ₂	23	8b ^[e]	100
16	7	3c	H	NO ₂	CH ₂ Cl ₂	23	8c ^[e]	50 ^[f]
17	7	3g		H	CH ₂ Cl ₂	23	8g ^[e]	83

[a] Es fand keine Reaktion statt. [b] Das Regiosomerk **6b** wurde ebenfalls gebildet (10%). [c] Das Regiosomerk **6c** wurde ebenfalls gebildet (5%). [d] Das Regiosomerk **6d** wurde ebenfalls gebildet (20%). [e] Ein 1:1-Gemisch von *R,R*-Schwefel- und *S,R*-Schwefel-Diastereomeren. [f] Zusätzlich wurden die Verbindungen **A** und **B** in 40% Ausbeute erhalten.^[16]

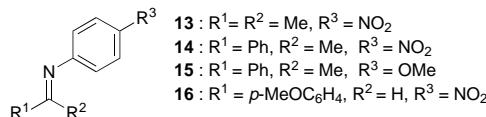
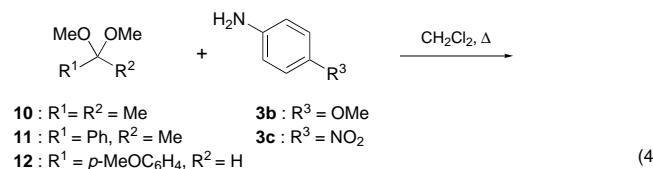
tionsreaktion (vgl. Nr. 1, 2 und Nr. 5, 6). Folglich wird die Bildung der Imine wahrscheinlich vom Anilinradikalkalation oder der Säure, die bei seiner Zersetzung freigesetzt wird, katalysiert. In Übereinstimmung mit dieser Annahme sollte in einem Konkurrenzexperiment das acidere Radikalkalation von *p*-Nitroanilin **3c** die Bildung des Imins des nucleophileren Anilins fördern können. Tatsächlich wurde bei der Umsetzung eines Gemisches von **3b**, **3c** und **2** (1:1:1) in CDCl_3 bei Raumtemperatur nur die Bildung des Imins **5b** festgestellt.

Ein wichtiger Befund war, daß bei diesem Prozeß säurelabile Substrate isoliert werden können. So reagierte das Diastereomerengemisch **5g** (Nr. 13) in Anwesenheit von Protonensäuren glatt zum Indol **9** [Gl. (3)].^[20] Im Rahmen



einer eingehenden Suche nach sauren Katalysatoren wurden mit CeCl_3 (15 Mol-%, CH_2Cl_2 , 23 °C, 64 h; 90%) die besten Ergebnisse für die Cyclisierung erzielt. Diese wirklich bemerkenswerte Umsetzung beinhaltet vermutlich die Addition eines elektrophilen Stickstoffzentrums an das C2-Atom der Seitenkette unter Bildung eines benzylischen Carbokations.

Einfache Acetale von Ketonen und Aldehyden **10–12** reagierten auch mit den Anilinen **3b** und **c** in CH_2Cl_2 . Beim Erhitzen unter Rückfluß wurden die Schiff-Basen **13–16** in quantitativer Ausbeute erhalten [Gl. (4)].^[21] In Übereinstim-



zung mit den oben genannten Argumenten war das Anilin **3c** bei der Kondensation mit Acetophenondimethylacetal **11** reaktiver als das Derivat **3b**. Wenn man **3b** und **3c** gleichzeitig in der Reaktion mit **11** (CDCl_3 , Raumtemperatur) einsetzte, so wurde die selektive Bildung von **15** festgestellt.

Wir haben eine neue Umsetzung von Acetalen mit Arylaminen entdeckt, die ohne Katalysator zu den entsprechenden Iminen führt. Die vorhandenen Hinweise lassen vermuten, daß die Reaktion von einem acidem Radikalkalation katalysiert wird, das über eine Einelektronen-Oxidation des Arylamins *in situ* gebildet wird. Diese Umsetzung ist insbesondere zur einfachen Herstellung von säurelabilen Chinonimincetalen und Chinoliminen geeignet.

Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzungen aus Tabelle 1 [Gl. (1), (2) und (4)]: Eine Lösung der Acetale **1**, **2** oder **7** (0.5 mmol) oder **10–12** und des entsprechenden Anilins **3** (0.5 mmol) wurde im entsprechenden Lösungsmittel (5 mL) bei der angegebenen Temperatur 24–48 h gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (Dünnschichtchromatographie) wurde das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand durch Flash-Chromatographie gereinigt (Hexan/EtOAc; die spektroskopischen Daten können den Hintergrundinformationen entnommen werden).

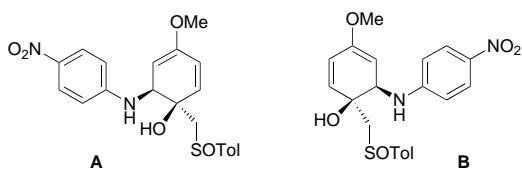
9: Eine Mischung aus **5g** (23 mg, 0.07 mmol) und CeCl_3 (4 mg, 0.01 mmol) wurde in CH_2Cl_2 (5 mL) bei 23 °C 64 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser ausgeschüttelt. Nach extraktiver Aufarbeitung und Chromatographie (Hexan/EtOAc 7:3) wurde das Indol **9** als farbloser Feststoff erhalten (19 mg, 90%): Schmp. 158–160 °C; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.68–7.57 (m, 1 H), 7.15–7.08 (m, 3 H), 7.00–6.85 (m, 5 H), 3.99 (s, 3 H), 3.77 (s, 3 H), 2.90 (s, 6 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 149.20, 148.47, 138.82, 137.64, 130.59, 128.16, 123.76, 121.67, 120.38 (2 C), 111.63, 111.01, 110.00, 98.83, 56.01 (2 C), 42.58 (2 C) (ein C-Signal wurde nicht beobachtet); EI-MS: m/z (%): 323 (100, $[\text{M}^+]$), 279 (38), 265 (41); HR-MS: ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$: 323.1634; gef. 323.1634.

Eingegangen am 16. Oktober 1998 [Z 12533]
 International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1449–1452

Stichwörter: Acetale • Chinone • Radikalionen • Schiff-Basen

- [1] Übersichtsartikel: a) *The Chemistry of Quinonoid Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1988**; b) C. Grundmann, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Vol. 7/3b, **1977**.
- [2] Für neuere Anwendungen von *p*-Chinonmonoiminen in der Synthese siehe: a) T. A. Engler, W. Chai, K. O. LaTessa, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9297, zit. Lit.; b) T. A. Engler, W. Chai, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6969.
- [3] Für Synthesen mit *p*-Chinonbisiminen siehe: a) T. A. Engler, J. Wanner, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6135; b) T. A. Engler, S. P. Meduna, K. O. LaTessa, W. Chai, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8598; c) D. L. Boger, H. Zarrinmayeh, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1379; d) D. L. Boger, R. S. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4796; e) T. J. Holmes, R. G. Lawton, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3146.
- [4] T. A. Engler, W. Chai, K. O. Lynch, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7003.
- [5] a) R. Adams, W. Reifschneider, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1958**, *23*; b) R. Adams, J. H. Looker, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1145; c) R. Adams, L. Whitaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 658.
- [6] a) J. S. Swenton, B. R. Bonke, C.-P. Chen, C.-T. Chou, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 51; b) J. S. Swenton, B. R. Bonke, W. M. Clark, C.-P. Chen, K. V. Martin, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2027; *N*-Acyl-*p*-chinolimether: c) M. Novak, J. S. Helmick, N. Oberlies, K. S. Rangappa, W. M. Clark, J. S. Swenton, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 867; d) J. S. Swenton, T. N. Biggs, W. M. Clark, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5607.
- [7] C.-P. Chen, C.-T. Chou, J. S. Swenton, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 946.
- [8] a) S. P. Harmalker, D. T. Sawyer, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3579; b) T. E. Young, W. T. Beidler, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4833; c) T. E. Young, B. W. Babbitt, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 562.
- [9] J. S. Swenton, C. Shih, C.-P. Chen, C.-T. Chou, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2019.
- [10] M. Kobayashi, K. Uneyama, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3902.
- [11] a) A. M. Echavarren in *Advances in Nitrogen Heterocycles*, Vol. 2 (Hrsg.: C. J. Moody), JAI, Greenwich, **1996**, Kap. 5; b) J. M. Cuerva, A. M. Echavarren, *Synlett* **1997**, 173.
- [12] a) D. R. Henton, R. L. McCreery, J. S. Swenton, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 369; b) D. R. Henton, K. Anderson, M. J. Manning, J. S. Swenton, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3422; c) M. G. Dolson, J. S. Swenton, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2361.
- [13] A. M. Echavarren, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4255.
- [14] a) M. C. Carreño, M. Pérez González, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4893; b) M. C. Carreño, M. Pérez González, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 9128.

- [15] Die Derivate **8** wurden als 1:1-Gemische von C4-Epimeren erhalten.
 [16] a) *p*-Nitroanilin **3c** gab mit **7** stereoselektiv^[16b] in einer S_N2' -artigen Reaktion die Produkte **A** und **B** (Verhältnis 1:1, 40%) und daneben die entsprechenden Iminderivate (50%, 1:1-Gemisch von Diastereomeren). In Übereinstimmung mit dem erwarteten stereodirigierenden



- Effekt der vicinalen Hydroxy- und der sperrigen *p*-Toluolsulfinylmethylgruppe^[16b] vermuten wir, daß die Hydroxy- und die Anilinheit zueinander *cis*-ständig sind. b) M. C. Carreño, M. Pérez González, M. Ribagorda, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3687.
 [17] Das Wurster-Reagens (*N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,4-phenylen diamin) fördert den Kondensationsprozeß nicht. Die Zersetzung des gebildeten Anilinradikalkations liefert das für die Katalyse notwendige Proton. Eine Übersicht von Reaktionen, die durch Radikalkationen gefördert werden, findet sich in: M. Schmittel, A. Burghart, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2658; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2550.
 [18] Zur Bildung von Radikalkationen aus Aminen in chlorierten Lösungsmitteln siehe: E. A. Fitzgerald, P. Wuelfing, H. H. Richtol, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 2737.
 [19] X.-M. Zhang, F. G. Bordwell, J. E. Bares, J.-P. Cheng, B. C. Petrie, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3051, zit. Lit.
 [20] a) Die Umsetzung von **5g** mit $TsOH \cdot H_2O$ (10 Mol-%) als Katalysator in THF bei $23^\circ C$ lieferte **9** in 52% Ausbeute. b) Der Ringschluß zur Bildung des Indols fand auch bei **5f** (mit $Yb(OTf)_3$ als Katalysator) statt. Details zur Ringschlußreaktion werden an anderer Stelle publiziert.
 [21] Für die säurekatalysierte Umsetzung von Acetalen und Aminen siehe: a) J. Hoch, *Compt. Rend.* **1935**, *201*, 560; b) T. Mukaiyama, K. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1963**, *36*, 99; c) H. Heaney, M. T. Simcox, A. M. Z. Slawin, R. G. Giles, *Synlett* **1998**, *640*.

zählen etwa die Synthese von Quantendrähten und Nanomagnetvorrichtungen, das Design von Wasserstoffspeichermaterialien für Batterien, die Entwicklung neuer Katalysatoren zur Oxidation organischer Substrate sowie die Herstellung von Wellenleitern, Membranen und Sensorkomponenten. Durch Änderung der Synthesebedingungen lassen sich die Porositäten der Metalloxide sowohl im Nanometer^[1-3] als auch im Mikrometermaßstab gezielt beeinflussen.^[4, 5] Hexagonal gepackte mesoporöse Siliciumoxide können in vielen verschiedenen Morphologien, darunter ring- und scheibenförmige,^[6-8] hergestellt werden, was zeigt, daß nicht nur die meso- und makroskopische Porosität eines Materials einstellbar ist, sondern die Gesamtform der Oxide und deren makroskopische Anordnung kontrollierbar ist, so daß geordnete Materialien mehrerer Größenordnungen erhältlich sind. Wir beschreiben hier die Synthese von halbleitenden, mesostrukturierten Molybdänbronzen mit gemischten Oxidationsstufen, die selektiv in Ringform entstehen und deren Durchmesser mehrere hundert Nanometer betragen.

Mesoporöse, d^0 -konfigurierte Metallzentren aufweisende Oxide des Niobs,^[3, 9] Tantals,^[10] Zirconiums,^[11-13] Titans^[14] und Hafniums^[15] wurden hergestellt, es sind hingegen nur wenige mesoporöse Oxide mit Metallzentren bekannt, deren d -Schalen teilweise gefüllt sind. Das Vorhandensein ungepaarter Elektronen in den Wänden der Mesostrukturen sollte ungewöhnliche magnetische und elektronische Eigenschaften bedingen, die den d^0 -Materialien fehlen. Mesoporöse Manganoxide mit Metallzentren in verschiedenen Oxidationsstufen wurden durch eine Flüssigkristall-Templatsynthese erhalten.^[8] Bei diesem Material handelt es sich um das erste leitfähige mesoporöse Oxid. Um die magnetischen Eigenschaften ungepaarter Elektronen in Metalloxidmaterialien zu nutzen, war die Synthese eines mesoporösen d^1 -Mo^V-Oxids unser Ziel.

Es ist bekannt, daß die Selbstzusammenlagerung von W^{VI}- und Mo^{VI}-Oxiden in Gegenwart von kationischen Detergents zur Bildung hexagonal gepackter Detergentsalze von W- und Mo-Oxocluster führt, die sich beim Entfernen des Detergents als instabil erwiesen.^[16] Mesoporöse Niob- und Tantaloxide lassen sich durch Binden von Amintemplaten an $M(OEt)_5$ ($M = Nb, Ta$), anschließende Hydrolyse und Entfernen des Templaats durch Umsetzung mit Säure herstellen. Analog dazu konnte $Mo(OEt)_5$ mit Dodecylamin in unterschiedlichen Konzentrationen kombiniert und anschließend hydrolysiert werden. Unter der Annahme, daß die geringere Lewis-Acidität von d^1 -Mo-Zentren verglichen mit der von d^0 -Nb-Zentren das Binden von Dodecylamin verlangsamen würde, synthetisierten wir einen dimeren Molybdänethoxidkomplex (Schema 1) mit einer verbrückenden Dodecylimidogruppe, so daß die benötigte Detergens-Metall-Bindung bereits vor der Hydrolyse vorhanden war.

Durch die Stöchiometrie des Komplexes war auch sicher gestellt, daß das 2:1-Verhältnis von Metallzentren zu Detergents, das zur Synthese von Nb-TMS1 optimal ist, eingehalten wurde. Gab man bei pH-Werten zwischen 3 und 7 Wasser zu Ethanollösungen dieses Komplexes, entstanden schaumige, braune Lösungen, die beim zweiwöchigen Altern bei $90^\circ C$ zum mesostrukturierten Molybdänoxid Mo-TMS1 reagierten. Dessen Röntgenpulverdiffraktogramm enthält das sehr inten-

Phasenumwandlungen und elektronische Eigenschaften mesoporöser Molybdänoxide mit ringförmiger Struktur**

David M. Antonelli* und Michel Trudeau

Von hochgeordneten, porösen Übergangsmetalloxiden wird erwartet, daß sie für viele Anwendungen geeignet sind, bei denen flexibles Redoxverhalten und besondere magnetische und elektronische Eigenschaften erforderlich sind. Dazu

[*] Dr. D. M. Antonelli
 Department of Chemistry and Biochemistry
 University of Windsor
 Windsor ON (Kanada)
 Fax: (+1) 519 973-7098
 E-mail: danton@server.uwindsor.ca

Dr. M. Trudeau
 Emerging Technologies, Hydro-Québec Research Institute
 1800 Boul. Lionel-Boulet, Varennes, Québec, J3X 1S1 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde von der Royal Society unterstützt. Wir danken Julian Thorpe (University of Sussex) für seine Hilfe bei den TEM-Aufnahmen.